

10/502257

Rec'd PCT/PTO 23 JUL 2004

PCT/JP03/10081

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

07.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 7月18日

REC'D 26 SEP 2003

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-276554

[ST. 10/C]: [JP2003-276554]

WIPO PCT

出 願 人
Applicant(s):

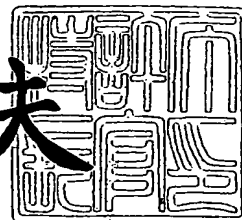
核燃料サイクル開発機構
株式会社コベルコ科研

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3075177

【書類名】 特許願
 【整理番号】 E0307-03
 【あて先】 特許庁長官 殿
 【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県東茨城郡大洗町成田町 4 0 0 2 核燃料サイクル開発機構
 大洗工学センター内
 【氏名】 大塚 智史
 【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県東茨城郡大洗町成田町 4 0 0 2 核燃料サイクル開発機構
 大洗工学センター内
 【氏名】 鷗飼 重治
 【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県東茨城郡大洗町成田町 4 0 0 2 核燃料サイクル開発機構
 大洗工学センター内
 【氏名】 皆藤 威二
 【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県東茨城郡大洗町成田町 4 0 0 2 核燃料サイクル開発機構
 大洗工学センター内
 【氏名】 成田 健
 【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県神戸市西区高塚台 1 丁目 5 - 5 株式会社コベルコ科研内
 【氏名】 藤原 優行
 【特許出願人】
 【識別番号】 000224754
 【氏名又は名称】 核燃料サイクル開発機構
 【特許出願人】
 【識別番号】 000130259
 【氏名又は名称】 株式会社 コベルコ科研
 【代理人】
 【識別番号】 100096862
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 清水 千春
 【電話番号】 03-3543-0036
 【選任した代理人】
 【識別番号】 100067046
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 尾股 行雄
 【電話番号】 03-3543-0036
 【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2002-231780
 【出願日】 平成14年 8月 8日
 【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 057761
 【納付金額】 21,000円
 【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

質量%で、Cが0.05～0.25%、Crが8.0～12.0%、Wが0.1～4.0%、Tiが0.1～1.0%、 Y_2O_3 が0.1～0.5%、残部がFeおよび不可避不純物からなる Y_2O_3 粒子を分散させたマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼において、鋼中の過剰酸素量ExO（鋼中の酸素量から Y_2O_3 中の酸素量を差し引いた値）が

$$0.22 \times Ti \text{ (質量\%)} < ExO \text{ (質量\%)} < 0.46 \times Ti \text{ (質量\%)}$$

となるようにTiの含有量を前記0.1～1.0質量%の範囲内で調整することにより分散酸化物粒子を微細高密度化したことを特徴とする高温強度に優れたマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼。

【請求項 2】

元素粉末または合金粉末と Y_2O_3 粉末をAr雰囲気中で機械的合金化処理することにより、質量%で、Cが0.05～0.25%、Crが8.0～12.0%、Wが0.1～4.0%、Tiが0.1～1.0%、 Y_2O_3 が0.1～0.5%、残部がFeおよび不可避不純物からなる Y_2O_3 粒子を分散させたマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼を製造する方法において、前記Ar雰囲気として純度99.9999質量%以上のArガスを用いることにより、鋼中の過剰酸素量ExO（鋼中の酸素量から Y_2O_3 中の酸素量を差し引いた値）を

$$0.22 \times Ti \text{ (質量\%)} < ExO \text{ (質量\%)} < 0.46 \times Ti \text{ (質量\%)}$$

となるようにしたことを特徴とする高温強度に優れたマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼の製造方法。

【請求項 3】

元素粉末または合金粉末と Y_2O_3 粉末をAr雰囲気中で機械的合金化処理することにより、質量%で、Cが0.05～0.25%、Crが8.0～12.0%、Wが0.1～4.0%、Tiが0.1～1.0%、 Y_2O_3 が0.1～0.5%、残部がFeおよび不可避不純物からなる Y_2O_3 粒子を分散させたマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼を製造する方法において、機械的合金化処理時の攪拌エネルギーを小さくして攪拌時の酸素巻き込みを抑制することにより、鋼中の過剰酸素量ExO（鋼中の酸素量から Y_2O_3 中の酸素量を差し引いた値）を

$$0.22 \times Ti \text{ (質量\%)} < ExO \text{ (質量\%)} < 0.46 \times Ti \text{ (質量\%)}$$

となるようにしたことを特徴とする高温強度に優れたマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼の製造方法。

【請求項 4】

元素粉末または合金粉末と Y_2O_3 粉末をAr雰囲気中で機械的合金化処理することにより、質量%で、Cが0.05～0.25%、Crが8.0～12.0%、Wが0.1～4.0%、Tiが0.1～1.0%、 Y_2O_3 が0.1～0.5%、残部がFeおよび不可避不純物からなる Y_2O_3 粒子を分散させたマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼を製造する方法において、前記 Y_2O_3 粉末に代えて金属Y粉末または Fe_2Y 粉末を使用することにより、鋼中の過剰酸素量ExO（鋼中の酸素量から Y_2O_3 中の酸素量を差し引いた値）を

$$0.22 \times Ti \text{ (質量\%)} < ExO \text{ (質量\%)} < 0.46 \times Ti \text{ (質量\%)}$$

となるようにしたことを特徴とする高温強度に優れたマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】高温強度に優れたマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、高温強度に優れたマルテンサイト系酸化物分散強化型（ODS）鋼およびこれを製造する方法に関するものである。

【0002】

本発明のマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼は、優れた高温強度やクリープ強度が求められる高速増殖炉燃料被覆管用材料、核融合炉第一壁材料、火力発電用材料等に好ましく利用できる。

【背景技術】

【0003】

優れた高温強度と耐中性子照射特性が要求される原子炉、特に高速炉の構成部材には、従来よりオーステナイト系ステンレス鋼が用いられてきたが、耐スエリング特性などの耐照射特性に限界がある。一方、マルテンサイト系ステンレス鋼は耐照射特性に優れたものの、高温強度が低い欠点がある。

【0004】

そこで、耐照射特性と高温強度特性の両方を具備した材料として、マルテンサイト系酸化物分散強化型鋼が開発され、この鋼中にTiを添加して酸化物分散粒子を微細分散化させることによって、高温強度を向上させる技術が提案されている。

【0005】

例えば特許文献1には、質量%で、C：0.05～0.25%、Si：0.1%以下、Mn：0.1%以下、Cr：8～12%（但し12%は含まず）、Mo+W：0.1～4.0%、O（Y₂O₃ およびTiO₂ 分は除く）：0.01%以下、残部がFeおよび不可避不純物からなり、かつ平均粒径1000Å以下のY₂O₃ とTiO₂ による複合酸化物粒子がY₂O₃ +TiO₂ =0.1～1.0%、分子比でTiO₂ /Y₂O₃ と=0.5～2.0の範囲で基地に均一に分散されている焼戻しマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼が記載されている。

【0006】

【特許文献1】特開平5-18897号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、Y₂O₃ とTiO₂ の合計量とそれらの比率、さらにはMoとWの合計量を特開平5-18997号公報の教示のように調整してマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼を製造しても、酸化物粒子が均一に微細分散化されない場合もあり、この場合には目的とする高温強度の向上効果が達成できないことになる。

【0008】

そのため本発明は、酸化物粒子が微細化され均一かつ高密度に分散されている組織が確実に得られ、その結果、優れた高温強度が発現するマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼、およびその製造方法を提供することを目的としてなされたものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者等は、マルテンサイト系酸化物分散強化型鋼中の過剰酸素量ExO（鋼中の酸素量からY₂O₃ 中の酸素量を差し引いた値）が高温強度と密接な関係を有することに着目し、鋼中の過剰酸素量を一定の範囲に調整することによって、高温強度を確実に改善できることを見出し、本発明を完成させたものである。

【0010】

すなわち本発明の高温強度に優れたマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼は、質量%で

、Cが0.05～0.25%、Crが8.0～12.0%、Wが0.1～4.0%、Tiが0.1～1.0%、Y₂O₃が0.1～0.5%、残部がFeおよび不可避不純物からなるY₂O₃粒子を分散させたマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼において、鋼中の過剰酸素量ExOが

$$0.22 \times \text{Ti (質量\%)} < \text{ExO (質量\%)} < 0.46 \times \text{Ti (質量\%)}$$

となるようにTi含有量を前記0.1～1.0%の範囲内で調整することにより分散酸化物粒子を微細高密度化したことを特徴とするものである。(なお、以下の本明細書中の記載において「%」は、特に断りのない限り「質量%」を表すものとする。)

【0011】

かような本発明によれば、鋼中の過剰酸素量ExOが所定範囲となるように鋼中のTi量を0.1～1.0%の範囲内で調整することにより、鋼中に分散したY₂O₃粒子を微細高密度化することができ、その結果、鋼の高温短時間強度および高温長時間強度を向上させることが可能となる。

【0012】

上記したごとき本発明の鋼を製造するに際しては、元素粉末または合金粉末とY₂O₃粉末をAr雰囲気中で機械的合金化処理することにより得られるが、この製造過程において、鋼中に混入する酸素量を抑制することによって、得られた鋼中の過剰酸素量を所定の範囲になるようにすることもできる。

【0013】

すなわち本発明は、元素粉末または合金粉末とY₂O₃粉末をAr雰囲気中で機械的合金化処理することにより、Cが0.05～0.25%、Crが8.0～12.0%、Wが0.1～4.0%、Tiが0.1～1.0%、Y₂O₃が0.1～0.5%、残部がFeおよび不可避不純物からなるY₂O₃粒子を分散させたマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼を製造する方法において、前記Ar雰囲気として純度99.9999%以上のArガスを用いることにより、鋼中の過剰酸素量ExOを

$$0.22 \times \text{Ti (質量\%)} < \text{ExO (質量\%)} < 0.46 \times \text{Ti (質量\%)}$$

となるようにしたことを特徴とするものである。

【0014】

さらに本発明は、元素粉末または合金粉末とY₂O₃粉末をAr雰囲気中で機械的合金化処理することにより、Cが0.05～0.25%、Crが8.0～12.0%、Wが0.1～4.0%、Tiが0.1～1.0%、Y₂O₃が0.1～0.5%、残部がFeおよび不可避不純物からなるY₂O₃粒子を分散させたマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼を製造する方法において、機械的合金化処理時の攪拌エネルギーを小さくして攪拌時の酸素巻き込みを抑制することにより、鋼中の過剰酸素量ExOを

$$0.22 \times \text{Ti (質量\%)} < \text{ExO (質量\%)} < 0.46 \times \text{Ti (質量\%)}$$

となるようにしたことを特徴とするものである。

【0015】

さらにまた本発明は、元素粉末または合金粉末とY₂O₃粉末をAr雰囲気中で機械的合金化処理することにより、Cが0.05～0.25%、Crが8.0～12.0%、Wが0.1～4.0%、Tiが0.1～1.0%、Y₂O₃が0.1～0.5%、残部がFeおよび不可避不純物からなるY₂O₃粒子を分散させたマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼を製造する方法において、前記Y₂O₃粉末に代えて金属Y粉末またはFe₂Y粉末を使用することにより、鋼中の過剰酸素量ExOを

$$0.22 \times \text{Ti (質量\%)} < \text{ExO (質量\%)} < 0.46 \times \text{Ti (質量\%)}$$

となるようにしたことを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、鋼中の過剰酸素量に着目して、この過剰酸素量を所定の範囲となるようにTi含有量を調整し、あるいは製造過程での酸素の混入を低減することによって、酸化物分散粒子が微細高密度化された組織を確実に得ることができ、その結果、優れた高温

強度を有するマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下に本発明のマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼の化学成分およびその限定理由について説明する。

【0018】

Crは、耐食性の確保に重要な元素であり、8.0%未満となると耐食性の悪化が著しくなる。また12.0%を超えると、靱性および延性の低下が懸念される。この理由から、Cr含有量は8.0～12.0%とする。

【0019】

Cは、Cr含有量が8.0～12.0%の場合に、組織を安定なマルテンサイト組織とするためには0.05%以上含有させる必要がある。このマルテンサイト組織は1000～1150℃の焼ならし+700～800℃の焼戻し熱処理により得られる。C含有量が多くなるほど炭化物($M_{23}C_6$ 、 M_6C 等)の析出量が多くなり高温強度が高くなるが、0.25%より多量に含有すると加工性が悪くなる。この理由から、C含有量は0.05～0.25%とする。

【0020】

Wは、合金中に固溶し高温強度を向上させる重要な元素であり、0.1%以上添加する。W含有量を多くすれば、固溶強化作用、炭化物($M_{23}C_6$ 、 M_6C 等)析出強化作用、金属間化合物析出強化作用により、クリープ破断強度が向上するが、4.0%を超えると δ フェライト量が多くなり、かえって強度も低下する。この理由から、W含有量は0.1～4.0%とする。

【0021】

Tiは、 Y_2O_3 の分散強化に重要な役割を果たし、 Y_2O_3 と反応して $Y_2Ti_2O_7$ または Y_2TiO_5 という複合酸化物を形成して、酸化物粒子を微細化させる働きがある。この作用はTi含有量が1.0%を超えると飽和する傾向があり、0.1%未満では微細化作用が小さい。この理由から、Ti含有量は0.1～1.0%とする。

【0022】

Y_2O_3 は、分散強化により高温強度を向上させる重要な添加物である。この含有量が0.1%未満の場合には、分散強化の効果が小さく強度が低い。一方、0.5%を超えて含有すると、硬化が著しく加工性に問題が生じる。この理由から、 Y_2O_3 の含有量は0.1～0.5%とする。

【0023】

本発明のマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼の一般的製造方法としては、上記した各成分を元素粉末または合金粉末および Y_2O_3 粉末として目標組成となるように混合し、粉末混合物を高エネルギーアトライターに装入してAr雰囲気中で攪拌する機械的合金化処理(メカニカルアロイング)を行った後、得られた合金化粉末を軟鉄製カプセルに充填して脱気、密封し、1150℃に加熱して熱間押出し行うことにより合金化粉末を固化させる方法が採用できる。

【0024】

この製造過程において、機械的合金化処理時のAr雰囲気におけるArガス純度は通常99.99%のものを使用しているが、かような高純度Arガスを用いた場合でも鋼中への酸素の混入は僅かではあるが避けられない。本発明においては、Arガスとして99.9999%以上の超高純度のものを使用することによって、鋼中への酸素の混入を低減でき、その結果、得られた鋼中の過剰酸素量を所定の範囲になるように調整することができる。

【0025】

また、原料粉末の混合物を高エネルギーアトライターに装入して攪拌することにより機械的合金化処理を行うに際して、アトライター内での攪拌エネルギーを小さくして、攪拌時の酸素巻き込みを抑制することによっても、鋼中の過剰酸素量を低減させることができ

、所定の範囲となるように調整することができる。攪拌エネルギーを小さくするための具体的な手段としては、アトライター内部に配設されている攪拌装置（アジテータ）の回転速度を低くすること、あるいは攪拌装置に取り付けられているピンの長さを短くすること等が考えられる。

【0026】

さらにまた、元素粉末または合金粉末および Y_2O_3 粉末を混合して目標組成に調合する際に、 Y_2O_3 粉末を使用する代わりに金属Y粉末または Fe_2Y を原料粉末として使用することにより、機械的合金化時等の製造プロセスで混入する酸素、あるいは不安定酸化物（ Fe_2O_3 等）を添加した場合に増加する鋼中の過剰酸素と、Y金属が反応して熱力学的に安定な Y_2O_3 分散粒子が形成される。その結果、鋼中の過剰酸素量を所定の範囲に効果的に調整することができる。なお、この場合の鋼中の過剰酸素量は、添加金属Yがすべて Y_2O_3 となるものとして算出する。

【試験例】

【0027】

表1は、マルテンサイト系酸化物分散強化型鋼試作材の目標組成、成分の特徴、および製造条件をまとめて示している。

【0028】

【表1】

試作材番号	目標組成	成分の特徴	製造条件
MM11	0.13C-9Cr-2W-0.20Ti-0.35Y ₂ O ₃	基本組成	攪拌エネルギー:小 雰囲気:99.99%Ar
MM13	0.13C-9Cr-2W-0.20Ti-0.35Y ₂ O ₃	基本組成	攪拌エネルギー:大 雰囲気:99.99%Ar
T14	0.13C-9Cr-2W-0.20Ti-0.35Y ₂ O ₃	基本組成	攪拌エネルギー:大 雰囲気:99.99%Ar
T3	0.13C-9Cr-2W-0.20Ti-0.35Y ₂ O ₃ -0.17Fe ₂ O ₃	不安定酸化物 (Fe ₂ O ₃)添加	攪拌エネルギー:大 雰囲気:99.99%Ar
T4	0.13C-9Cr-2W-0.50Ti-0.35Y ₂ O ₃	Ti 増加	攪拌エネルギー:大 雰囲気:99.99%Ar
T5	0.13C-9Cr-2W-0.50Ti-0.35Y ₂ O ₃ -0.33Fe ₂ O ₃	Ti 増加 不安定酸化物 (Fe ₂ O ₃)添加	攪拌エネルギー:大 雰囲気:99.99%Ar
E5	0.13C-9Cr-2W-0.20Ti-0.35Y ₂ O ₃	基本組成	攪拌エネルギー:大 雰囲気:99.9999%Ar

【0029】

各試作材とも、元素粉末あるいは合金粉末とY₂O₃粉末を目標組成に調合し、高エネルギーアトライター中に装入後、Ar雰囲気中で攪拌して機械的合金化処理を行った。アトライターの回転数は約220rpm、攪拌時間は約48hrとした。得られた合金化粉末を軟鉄製カプセルに充填後、高温真空脱気して約1150～1200℃、7～8:1の押出比で熱間押出しを行い、熱間押出棒材を得た。

【0030】

表1中の各試作材ともに、Y₂O₃粉末だけでなくTiを添加して、TiとYの複合酸化物形成により、酸化物分散粒子の微細高密度化を図っている。MM11、MM13、T

14およびE5は、組成としては基本組成であり、T3はMM13、T14の基本組成に不安定酸化物(Fe_2O_3)を添加して意図的に過剰酸素量を増加させた試料、T4はMM13、T14の基本組成に対してTi添加量を増加させた試料、T5は不安定酸化物(Fe_2O_3)を添加して過剰酸素量を増加させるとともにTi添加量を増加させた試料である。

【0031】

また、表1の製造条件(機械的合金化処理条件)における“攪拌エネルギー”とは、機械的合金化処理に際して原料粉末を攪拌するためのアトライター内部に配設した攪拌装置のピンの長さの相違を表わし、“攪拌エネルギー：大”とは通常長さのピンを使用し、“攪拌エネルギー：小”とは通常より短いピンを使用したことを示している。すなわち、攪拌装置の回転数を同じにしても、ピンが短い場合には通常長さのピンよりも攪拌エネルギーが小さいため、攪拌時の酸素の巻き込み量が低減される。表1中のMM11のみは、ピンが短かく攪拌エネルギーの小さい攪拌装置を使用した。その他はすべて通常長さのピンを有する攪拌エネルギーの大きい攪拌装置を使用した。またAr雰囲気については、表1中のE5のみを純度99.9999%の超高純度Arガスを使用し、その他はすべて純度99.99%の高純度Arを使用した。

上記で得られた各試作材の成分分析結果を表2にまとめて示す。

【0032】

【表2】

区別	化学成分 (wt%)											Y ₂ O ₃	Ex. 0
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	W	Ti	Y	O	N	Ar
基本組	0.11						8.5	1.8	0.18	0.26	0.15		
成目標	~	<0.20	<0.20	<0.02	<0.02	<0.20	~	~	~	~	~	<0.07	<0.007
範囲	0.15						9.5	2.2	0.22	0.29	0.25		
目標値	0.13	—	—	—	—	—	9.00	2.00	0.20	0.275	0.20	—	—
MM11	0.14	<0.01	<0.01	0.002	0.003	<0.01	9.00	1.92	0.20	0.28	0.15	0.009	0.003
MM13	0.14	<0.005	<0.01	0.001	0.003	0.01	8.80	1.95	0.21	0.27	0.21	0.009	0.005
T14	0.14	<0.005	<0.01	0.002	0.003	0.04	8.80	1.96	0.21	0.26	0.18	0.013	0.005
T3	0.13	<0.005	<0.01	0.002	0.003	0.01	8.75	1.93	0.21	0.27	0.22	0.012	0.005
T4	0.13	<0.005	<0.01	0.002	0.003	0.01	8.72	1.93	0.46	0.27	0.18	0.009	0.005
T5	0.13	<0.005	<0.01	0.002	0.003	0.01	8.75	1.93	0.46	0.27	0.24	0.011	0.005
E5	0.13	<0.005	<0.01	<0.005	0.002	0.01	8.89	1.97	0.21	0.28	0.16	0.009	0.005
												0.356	0.084
												0.343	0.167
												0.343	0.107
												0.343	0.147
												0.330	0.110
												0.343	0.137
												0.36	0.07

【0033】

〈クリープ破断試験〉

上記で得られた熱間押出棒材のうちT14、T3、T4、T5、E5は、焼ならし（1050℃×1hr・空冷）＋焼戻し（800℃×1hr・空冷）からなる最終熱処理を施して棒材として仕上げた。また、MM11とMM13は、管状に加工した後、焼ならし（

1050℃×1hr・空冷) + 焼戻し (800℃×1hr・空冷) からなる最終熱処理を施した。製管工程は、1 回目冷間圧延 + 軟化熱処理 → 2 回目冷間圧延 + 軟化熱処理 → 3 回目冷間圧延 + 軟化熱処理 → 4 回目冷間圧延 + 最終熱処理により行った。

かくして得られた棒状試験片 (T14、T3、T4、T5、E5) および管状試験片 (MM11、MM13) について、700℃クリーブ破断試験を行った結果を図1のグラフに示す。ここで棒状試験片 (T14、T3、T4、T5、E5) は、直径6mm×長さ30mmのゲージ部加工を施して試験に供した。このグラフから、MM11、T4、T5およびE5の各試作材のクリーブ破断強度が他の試作材に比べて優れていることがわかる。なお、マルテンサイト系酸化物分散強化型鋼は等方的な組織を有しており強度に異方性がないことから、管状試験片と棒状試験片の比較が可能である。

なお図1のグラフ中の矢印は、試験時間経過時において未だ破断しておらず、破断時間が延び得るものであることを表している。

【0034】

〈引張強度試験〉

試作材MM13、MM11、T5について、試験温度700℃および800℃で引張強度試験を行った結果を図2のグラフに示す。MM11とMM13についてはクリーブ破断試験に供したものと同様な管状の試験片を用いた。試作材を管材として用いる場合には周方向の強度が重要となるため、直径6.9mm×肉厚0.4mm (MM13) または直径8.5mm×肉厚0.5mm (MM11) の管状試験片の周方向にゲージ部を設け、周方向の引張強度試験 (リング引張強度試験) を行った。ゲージ部の長さは2mm、幅は1.5mmとした。T5は丸棒材であるので、直径6mm×長さ30mmのゲージ部を設け、軸方向の引張強度試験を行った。マルテンサイト系酸化物分散強化型鋼は等方的な組織を有しており強度に異方性がないことから、MM13、MM11の引張強度試験結果とT5の引張強度試験結果を直接比較することができる。歪み速度はJIS Z2241に従って、0.1%/min~0.7%/minの間で設定した。

図2のグラフからわかるように、MM13の基本組成の試作材に比べて、MM11とT5の試作材が0.2%耐力および引張強度ともに優れている。

【0035】

〈顕微鏡観察〉

上記で得られた熱間押出棒材に最終熱処理として焼ならし (1050℃×1hr) 熱処理を施した各試作材について、透過型電子顕微鏡観察を行った結果を図3 (Ti添加量0.2%の試作材) と図4 (Ti添加量0.5%の試作材) に示す。

図3においては、T14、MM13、T3に比べて、MM11の試作材がY₂O₃粒子の微細高密度化が生じており、図4においては、T4、T5のいずれもY₂O₃粒子の微細高密度化が生じている。

【0036】

〈Ti含有量と過剰酸素量〉

各試作材について、表2の成分分析結果におけるTi含有量と過剰酸素量 (Ex. O) との関係を図5のグラフに示す。このグラフの斜線部分に含まれるMM11、T4、T5、E5の各試作材が、クリーブ破断強度や引張強度に優れ、Y₂O₃粒子の微細高密度化が生じているものである。すなわち、Ti含有量が0.1%以上では過剰酸素量 (Ex. O) < 0.46×Tiの関係を満たす試作材が、分散Y₂O₃粒子が微細高密度化し、高温強度に優れたマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼をもたらしことがわかる。

なお、図5のグラフでは0.22×Ti (質量%) < Ex. O (質量%) という過剰酸素量Ex. Oの下限値については検討していない。下限値については、後述する図8および図9を参照して説明する。

【0037】

〈Ti含有量の調整〉

基本組成のMM13試作材 (Ti含有量0.21%; 過剰酸素量0.137 > 0.46×Ti) と、Ti含有量を増加したT4試作材 (Ti含有量0.46%; 過剰酸素量0.

107 < 0.46 × Ti) とを比較すると、T4の方が分散Y₂O₃粒子の微細高密度化が生じており、クリープ破断強度も高いものとなっている。

また、基本組成のMM13にFe₂O₃を添加して意図的に過剰酸素量を増加させたT3試作材(Ti含有量0.21%; 過剰酸素量0.147 > 0.46 × Ti)は、基本組成のMM13試作材より分散Y₂O₃粒子が粗大化しており、クリープ破断強度も低下している。しかし、過剰酸素量が増加したT3試作材に対してTiをさらに増加して添加することにより、T5試作材(Ti含有量0.46%; 過剰酸素量0.167 < 0.46 × Ti)に見られるように、過剰酸素量を0.46 × Ti %未満とすることができ、T3に比べて分散Y₂O₃粒子を微細高密度化でき、クリープ破断強度も向上させることができる。

このことから、鋼中のTi含有量を0.1~0.5%の範囲内で過剰酸素量 < 0.46 × Ti となるように調整したマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼は、分散Y₂O₃粒子が微細高密度化され、高温強度に優れたものとなることがわかる。

【0038】

〈Arガスの純度〉

基本組成のMM13試作材(過剰酸素量0.137 > 0.46 × Ti)と同じ組成のE5試作材(過剰酸素量0.084 < 0.46 × Ti)でも、機械的合金化処理時のAr雰囲気を用いるArガスを高純度の99.99%から超高純度の99.9999%とすることにより、アトライター内での攪拌中に酸素の混入が低減でき、鋼中の過剰酸素量を0.46 × Ti %未満に抑えることができる。

このことから、機械的合金化処理時のAr雰囲気を99.9999%以上の超高純度Arガスとすることにより、分散Y₂O₃粒子が微細高密度化され、高温強度に優れたマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼が得られることがわかる。

【0039】

〈機械的合金化処理時の攪拌エネルギーの調整〉

基本組成のMM13試作材(過剰酸素量0.137 > 0.46 × Ti)と、同じ組成のMM11試作材(過剰酸素量0.07 < 0.46 × Ti)とを比較すると、機械的合金化処理時のアトライター内部攪拌装置のピンの長さを通常より短くして攪拌エネルギーを小さくして得られたMM11試作材が過剰酸素量を0.46 × Ti %未満に抑えることができる。

また、MM11試作材は、MM13試作材に比べて分散Y₂O₃粒子を微細高密度化でき、クリープ破断強度や引張強度を向上させることができる。

このことから、機械的合金化処理時の攪拌エネルギーを小さくして攪拌時の酸素巻き込み量を抑制することにより、分散Y₂O₃粒子が微細高密度化され、高温強度に優れたマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼が得られることがわかる。

【0040】

〈Y₂O₃粉末に代えて金属Y粉末の使用〉

表3は、試作材の目標組成と目標過剰酸素量をまとめて示している。なお、表3中のE5、T3については、表1中の試作材と同じである。

E5、E7はY₂O₃粉末を添加した基本組成の標準材であり、目標過剰酸素量を0.08%としている。Y1、Y2、Y3はY₂O₃粉末の代わりに金属Y粉末を添加したものである。すなわち、Y1は金属Y粉末を添加し、不安定酸化物(Fe₂O₃)を添加せずに目標過剰酸素量を0%としている。Y2とY3は、金属Y粉末とともにFe₂O₃粉末をそれぞれ0.15%および0.29%添加し、目標過剰酸素量をそれぞれ0.05%および0.09%としている。T3は、E5、E7の基本組成にFe₂O₃粉末を添加して過剰酸素量を増加させている。

【0041】

【表 3】

試料	目標組成	特徴
Y1	0.13C-9Cr-2W-0.2Ti-0.28Y	目標過剰酸素量: 0wt%
Y2	0.13C-9Cr-2W-0.2Ti-0.28Y-0.15Fe ₂ O ₃	目標過剰酸素量: 0.05wt%
Y3	0.13C-9Cr-2W-0.2Ti-0.28Y-0.29Fe ₂ O ₃	目標過剰酸素量: 0.09wt%
E5, E7	0.13C-9Cr-2W-0.20Ti-0.35Y ₂ O ₃	標準材 (目標過剰酸素量: 0.08wt%)
T3	0.13C-9Cr-2W-0.20Ti-0.35Y ₂ O ₃ -0.17Fe ₂ O ₃	過剰酸素添加材 (目標過剰酸素量: 0.13wt%)

【0042】

試作材 Y1、Y2、Y3、E7 はいずれも前述した MM13 と同様な製造方法および製造条件により熱間押出棒材とし、最終熱処理としては、炉冷熱処理 (1050℃×1hr → 600℃ (30℃/hr)) または焼ならし (1050℃×1hr・空冷) + 焼戻し (780℃×1hr・空冷) 熱処理を行った。

各試作材の成分分析を行った結果を表 4 にまとめて示す。

【0043】

【表4】

	化学成分 (wt%)														Ex0
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	W	Ti	Y	O	N	Ar	Y ₂ O ₃	
Y1	0.13	0.012	<0.01	<0.005	0.002	0.01	8.85	1.93	0.20	0.27	0.099	0.014	0.0054	0.34	0.026
Y2	0.13	0.005	<0.01	<0.005	0.002	0.01	8.87	1.96	0.21	0.28	0.12	0.012	0.0055	0.36	0.044
Y3	0.14	0.020	<0.01	<0.005	0.002	<0.01	8.86	1.97	0.21	0.28	0.18	0.010	0.0050	0.36	0.104
E7	0.14	0.007	0.02	<0.005	0.003	0.02	8.92	1.97	0.20	0.27	0.16	0.0099	0.0047	0.34	0.087
E5	0.13	<0.005	<0.01	<0.005	0.002	0.01	8.89	1.97	0.21	0.28	0.16	0.0087	0.0048	0.36	0.084
T3	0.13	<0.005	<0.01	0.002	0.003	0.01	8.75	1.93	0.21	0.27	0.22	0.012	0.0049	0.34	0.147

【0044】

図6は、各試作材の目標過剰酸素量と実測値との関係を示すグラフである。ここで目標過剰酸素量は、Fe₂O₃粉末とY₂O₃粉末から持ち込まれる酸素の他に、原料粉末から約0.04%、機械的合金化処理中に約0.04%、合計0.08%の酸素混入を考慮

して設定したものである。なお、原料粉末 (Fe、Cr、W、Ti) 中の不純物酸素量と機械的合金化処理中の混入酸素量は、それぞれ原料粉末と機械的合金化処理後の化学成分を不活性溶融法により測定して求めた値である。

図6から、過剰酸素量の目標値と実測値は0.1%以下の低量でもほぼ一致しており、金属YとFe₂O₃の複合添加によりY₂O₃が形成され、0.1%以下の低い範囲で過剰酸素量を制御可能であることがわかる。

【0045】

図7は、各試作材の700℃高温クリープ試験結果を示し、(a)はクリープ破断試験結果を、(b)は1000時間破断応力の過剰酸素量依存性をそれぞれ示すグラフである。過剰酸素量が0.08%近傍の試作材E5とE7で高温クリープ強度はピークとなっており、0.08%の前後では強度は低下する傾向が見られる。このことから、高温強度の改善のためには、0.08%近傍の低いレベルでの過剰酸素量の調整が有効であること、かような低レベルの過剰酸素量の制御手段として、Y₂O₃粉末に代えて金属Y粉末を添加することが有効であること、さらには、過剰酸素量の過度の低減は高温強度を低下させるため、鋼中の過剰酸素量は0.46×Ti%未満という上限値だけでなく下限値も設定する必要があることがわかる。

【0046】

図8は、各試作材の700℃高温クリープ試験結果のTiO_x (ExO/Ti原子数比)依存性を示し、(a)は1000時間推定破断応力のTiO_x依存性を、(b)は引張強さのTiO_x依存性をそれぞれ示すグラフである。これらのグラフから、TiO_xが0.65から1.4の範囲(斜線範囲)でクリープ強度および引張強度がピークとなることがわかる。

【0047】

図9は、各試作材のTi添加量と過剰酸素量ExOとの関係をプロットしたグラフであり、図8においてクリープ強度がピークとなる[0.65×Ti(原子%)<ExO(原子%)<1.4×Ti(原子%)]の範囲を斜線で示してある。上記の原子%で表した関係を質量%に換算すると[0.22×Ti(質量%)<ExO(質量%)<0.464×Ti(質量%)]となる。

前述したように、TiはY₂O₃粉と複合酸化物を形成し、酸化物粒子を微細化させる働きがあるが、この作用はTi添加量が1.0%を超えると飽和する傾向があり、0.1%未満では微細化作用が小さい。このことから、Ti添加量が0.1%から1.0%の範囲で、過剰酸素量を[0.22×Ti(質量%)<ExO(質量%)<0.464×Ti(質量%)]の範囲内、すなわち図9のグラフの斜線範囲内に制御することによって、高温強度に優れたマルテンサイト系酸化物分散強化型钢を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0048】

【図1】各試作材の700℃クリープ破断試験結果を示すグラフ。

【図2】試作材MM11、T5、MM13についての700℃および800℃での引張試験結果を示すグラフ。(a)は0.2%耐力および(b)は引張強度である。

【図3】Ti添加量0.2%の試作材MM11、T14、MM13、T3の透過型電子顕微鏡写真。

【図4】Ti添加量0.5%の試作材T4、T5の透過型電子顕微鏡写真。

【図5】各試作材のTi含有量と過剰酸素量ExOとの関係を示すグラフ。斜線部分が酸化物分散粒子微細化が達成されるExO<0.46×Tiを満たす領域である。

【図6】各試作材の目標過剰酸素量と実測値の関係を示すグラフ。

【図7】各試作材の700℃高温クリープ破断試験結果を示すグラフ。(a)はクリープ破断試験結果を、(b)は1000時間破断応力の過剰酸素量依存性をそれぞれ示す。

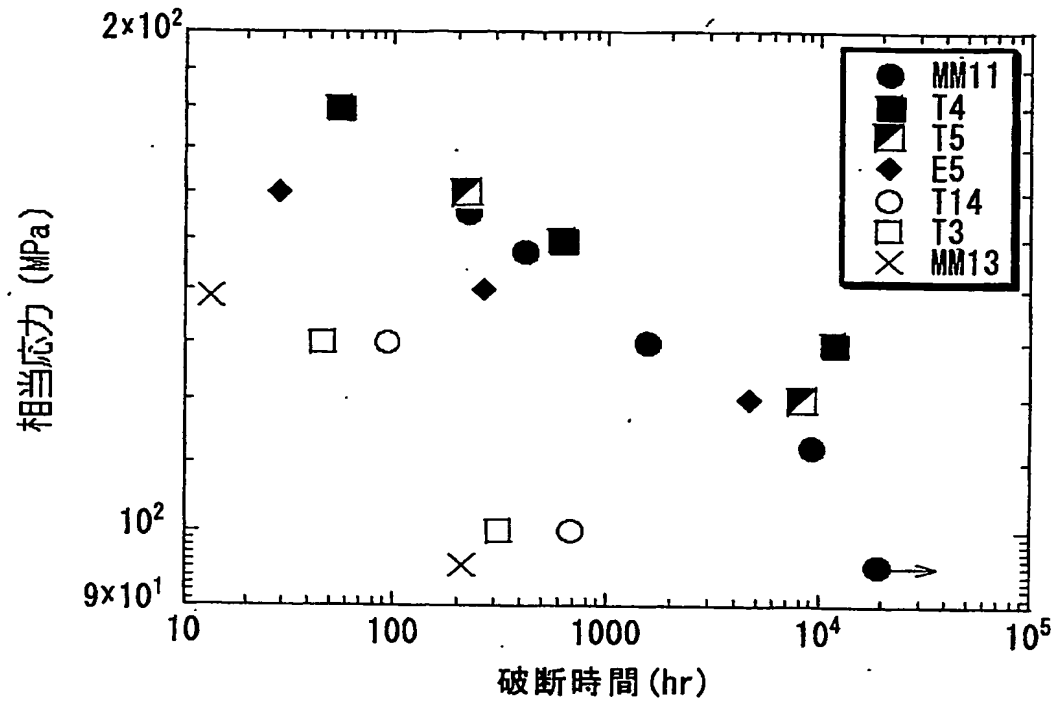
【図8】各試作材の700℃高温クリープ試験結果のTiO_x (ExO/Ti原子数比)依存性を示すグラフ。(a)は1000時間推定破断応力のTiO_x依存性を、

(b) は引張強さの TiO_x 依存性をそれぞれ示す。

【図 9】 各試作材の Ti 添加量と過剰酸素量 ExO との関係をプロットしたグラフ。

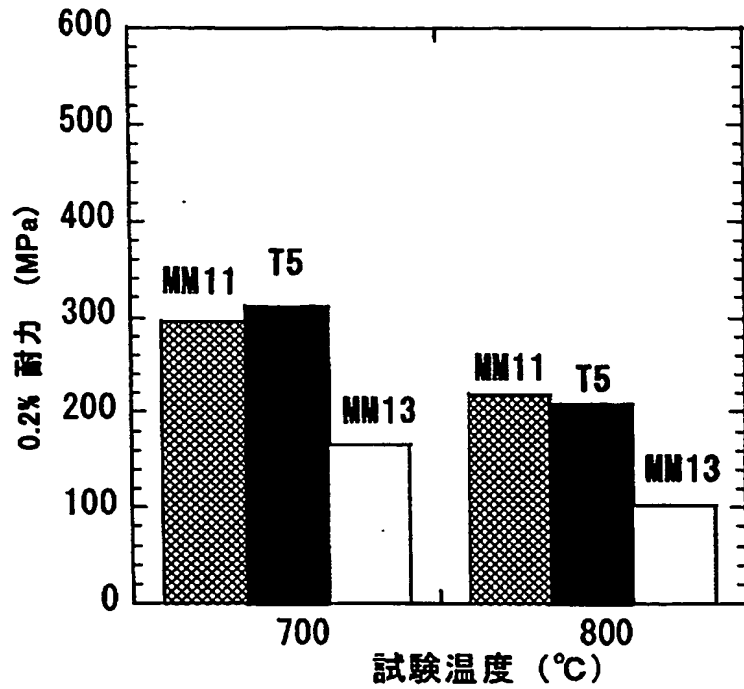
【書類名】図面

【図 1】

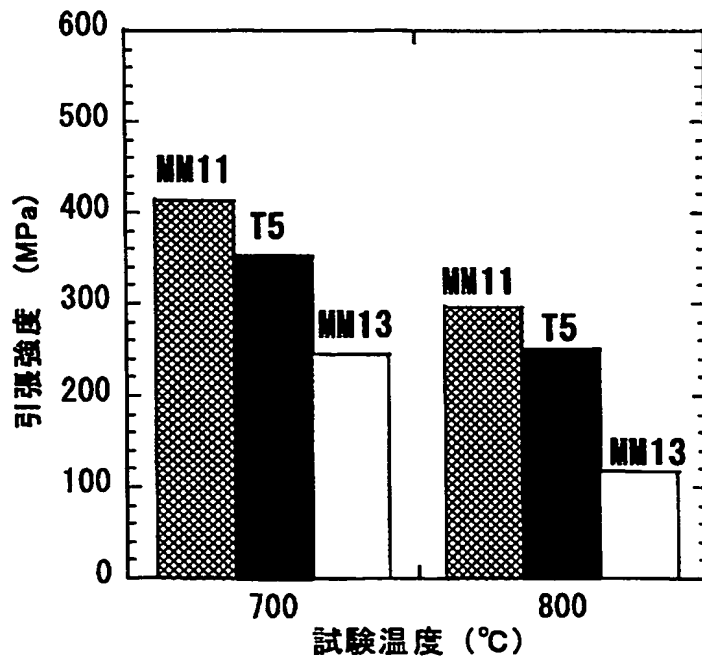


【図 2】

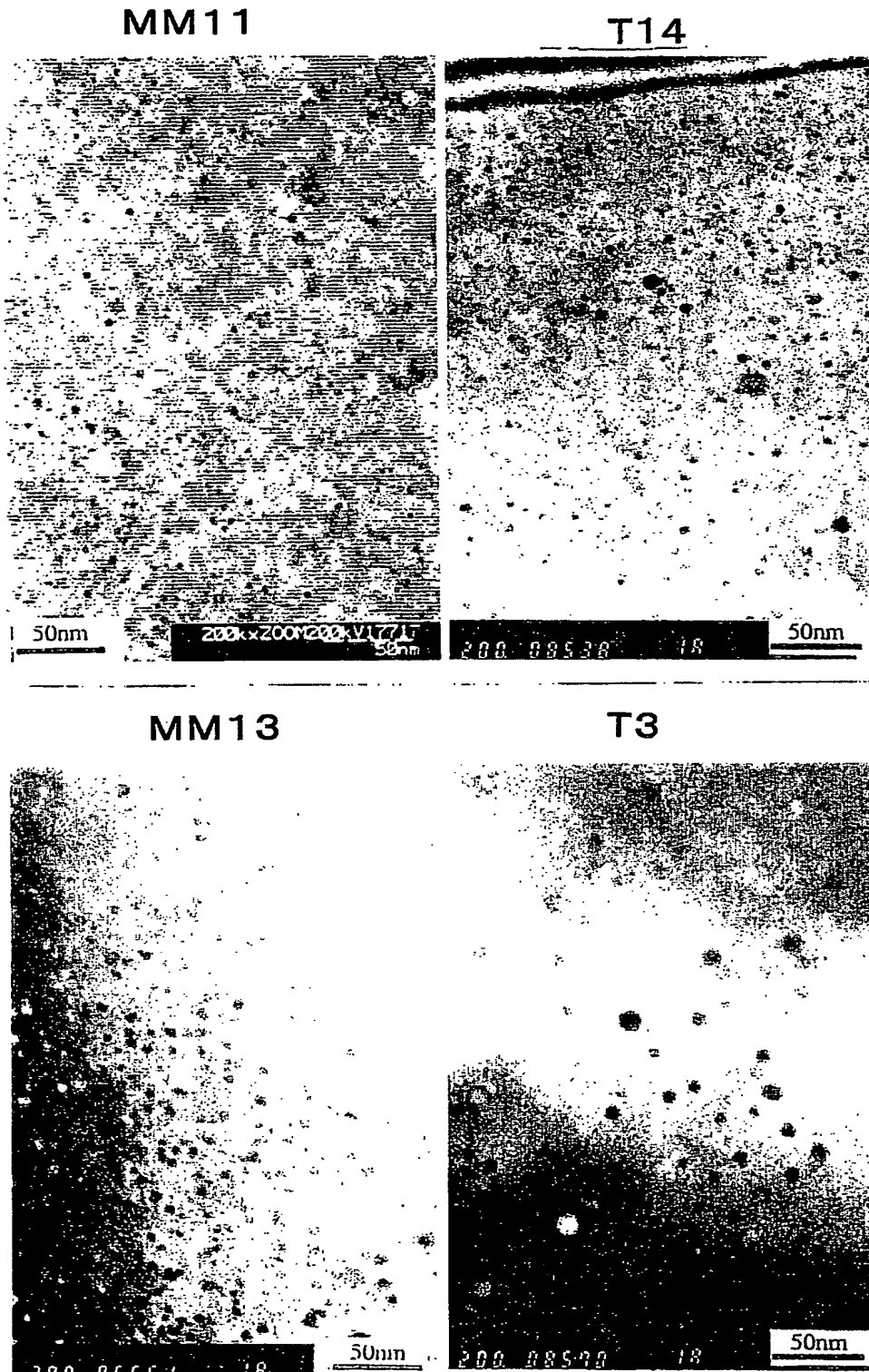
(a) 0.2%耐力



(b) 引張強度



【図3】

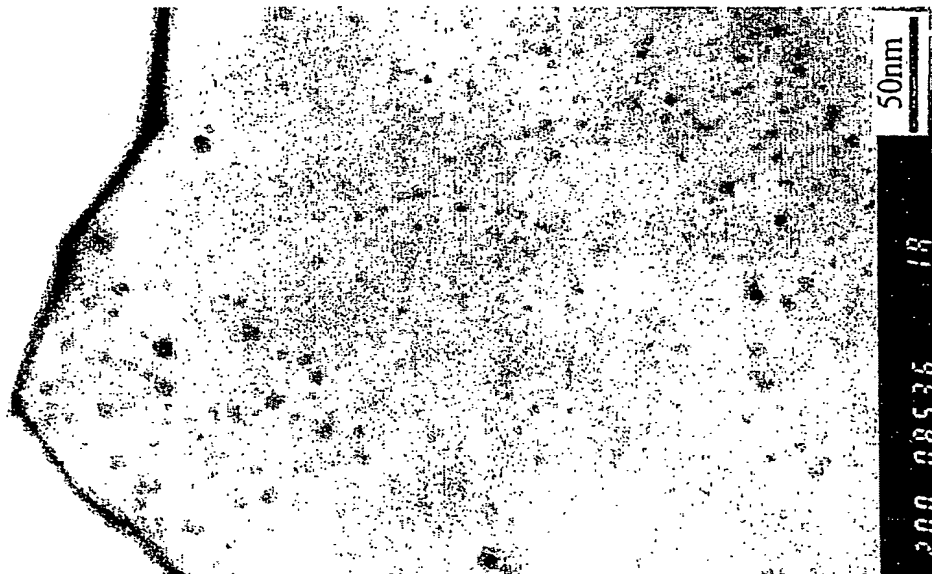


【図4】

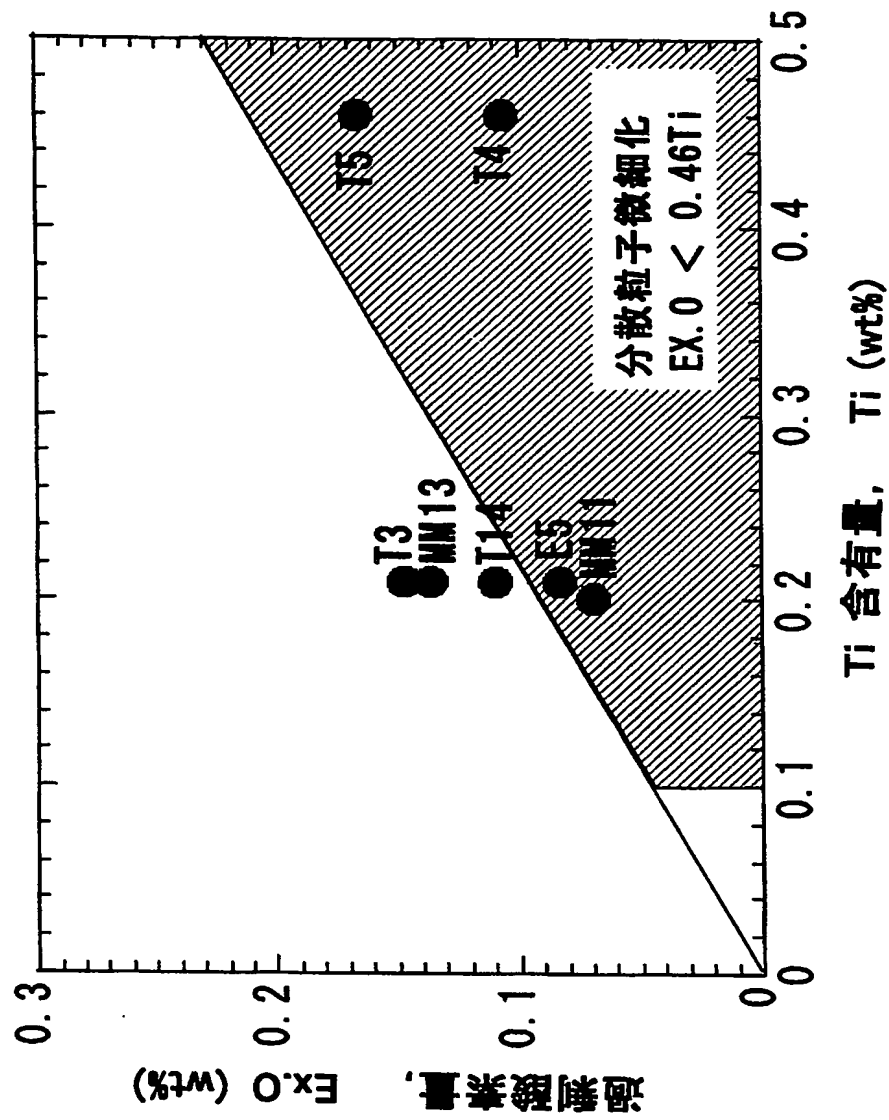
T5



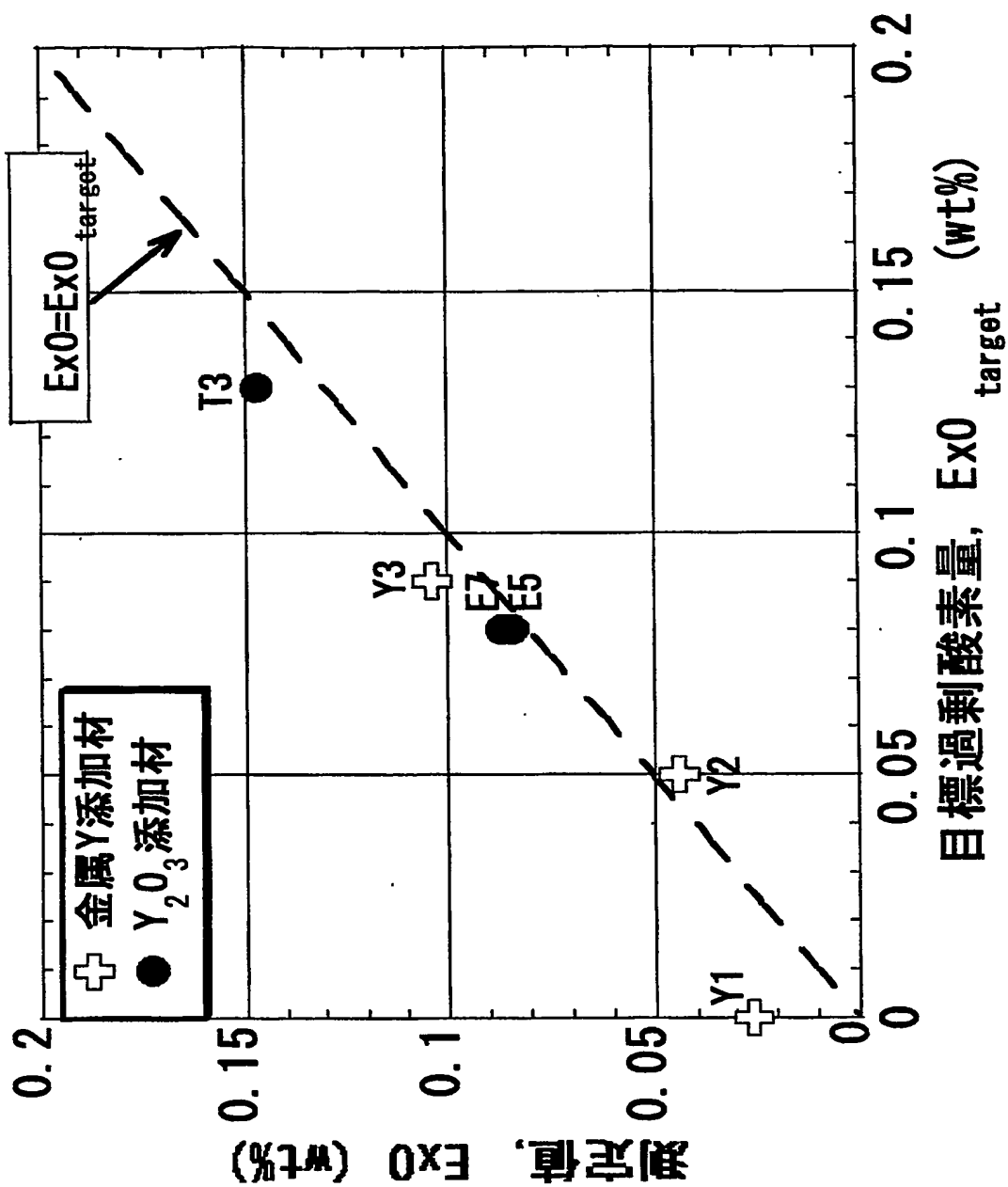
T4



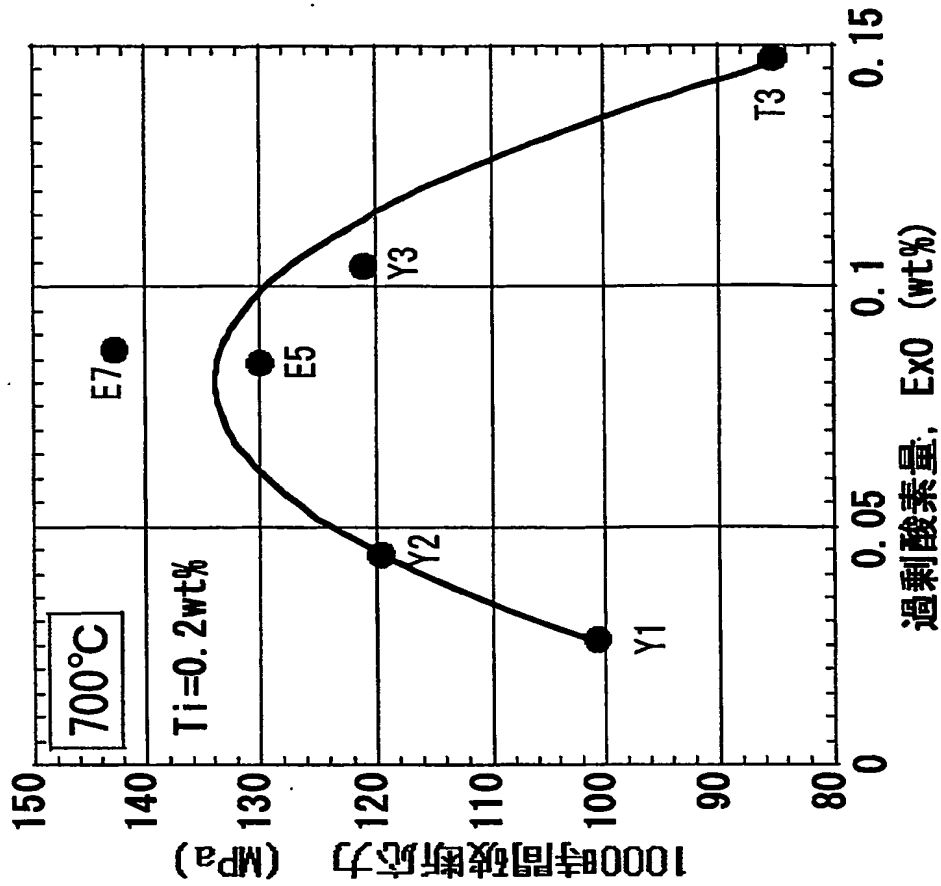
【図 5】



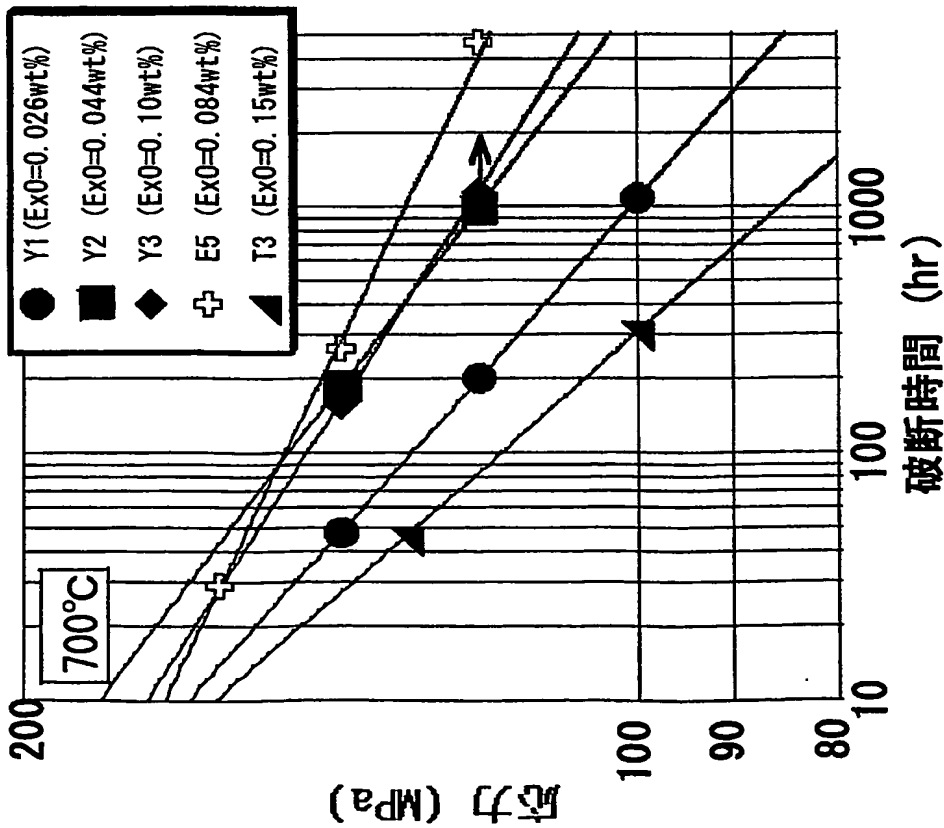
【図 6】



【図 7】

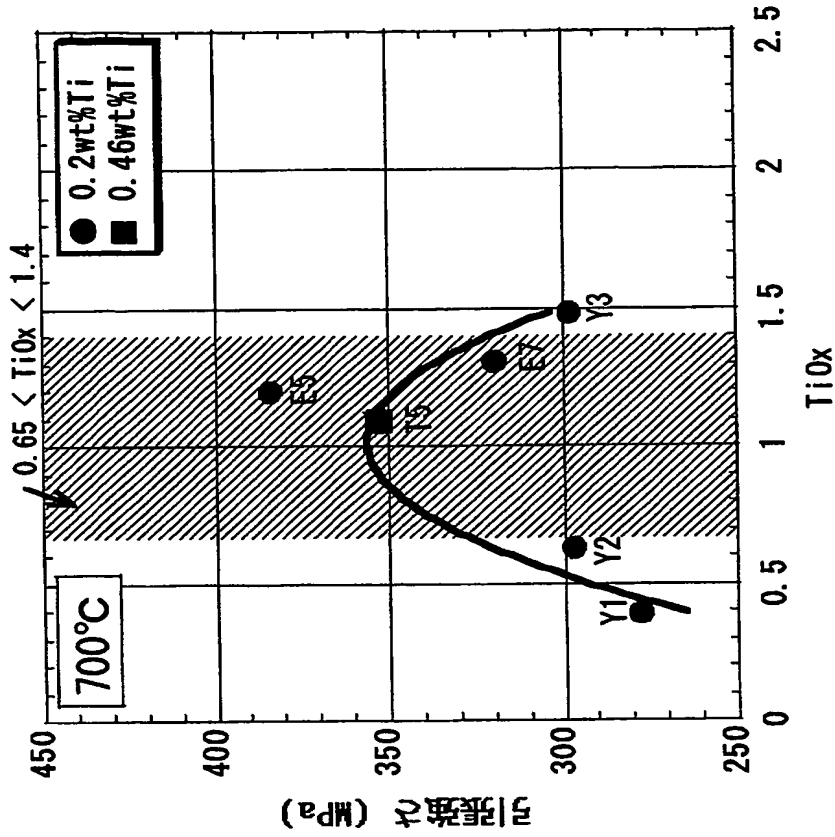


(b) 破断応力の過剰酸素量依存性

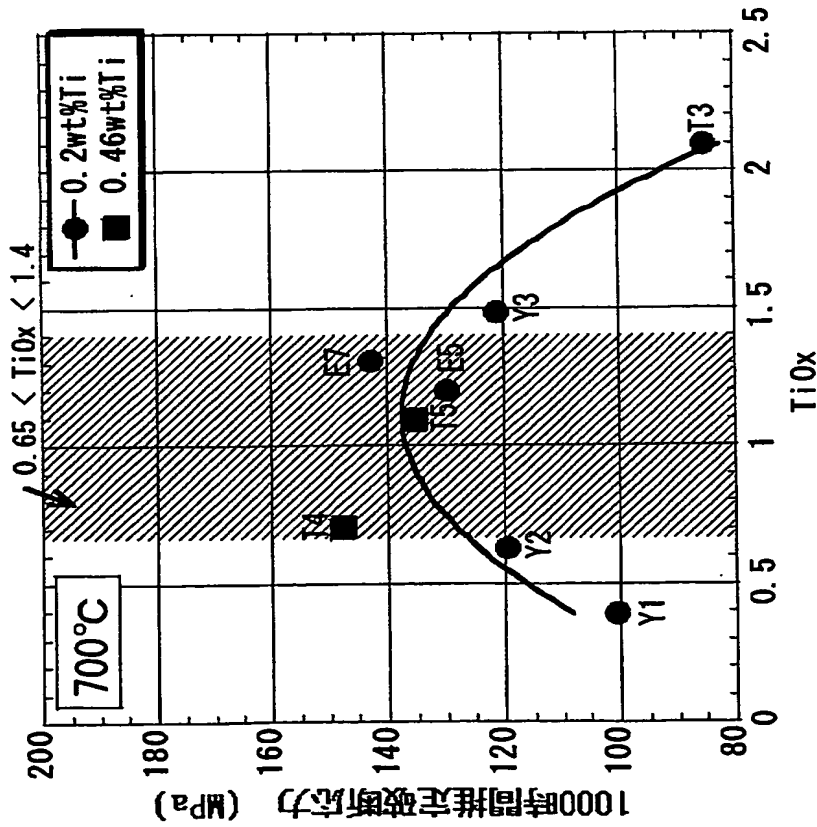


(a) クリープ破断試験

【図 8】

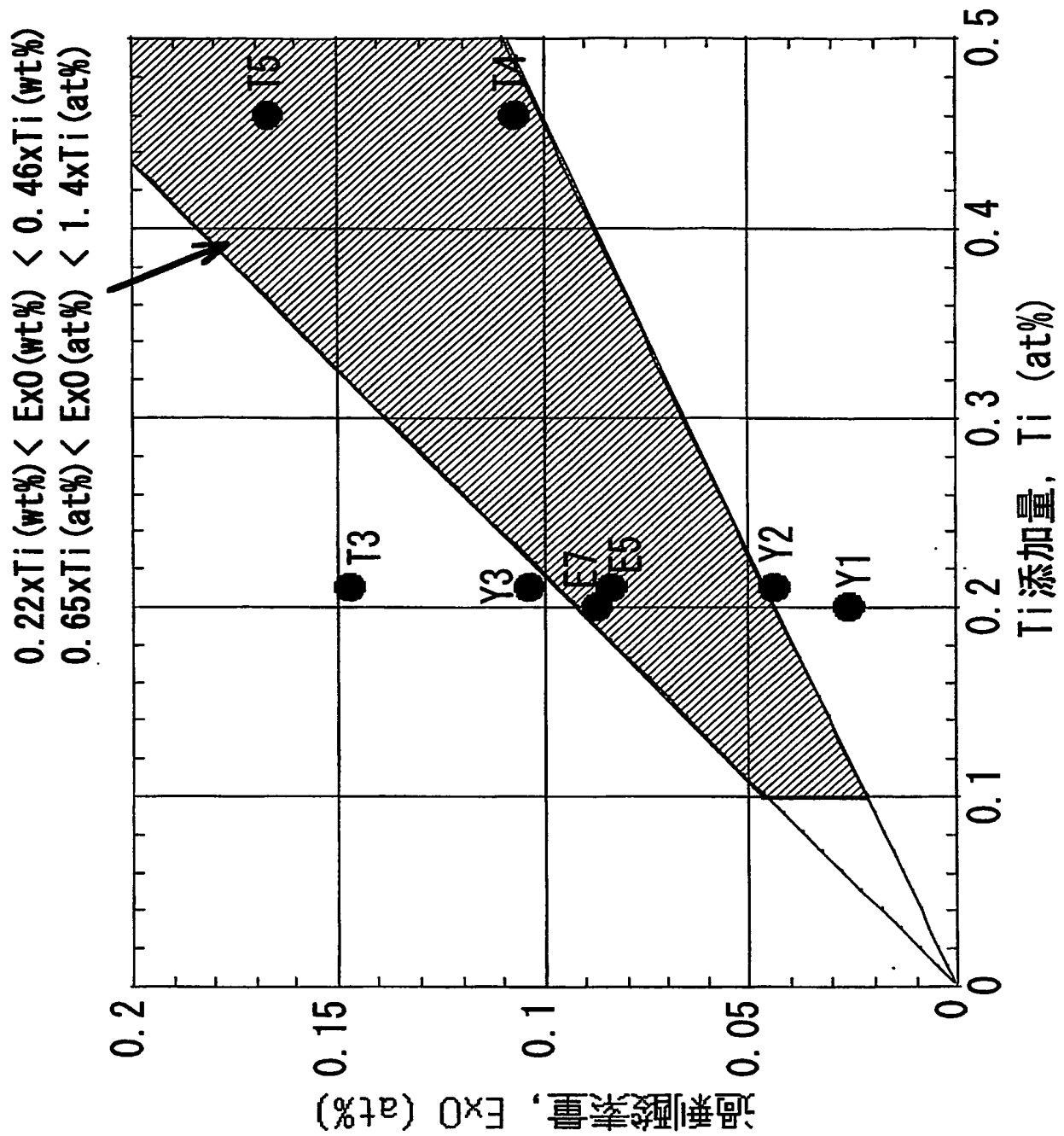


(b) 引張強さのTiOx依存性



(a) クリープ強度のTiOx依存性

【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸化物粒子が微細化され均一かつ高密度に分散されている組織が確実に得られ、その結果、優れた高温強度が発現するマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼、およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 質量%で、Cが0.05～0.25%、Crが8.0～12.0%、Wが0.1～4.0%、Tiが0.1～1.0%、 Y_2O_3 が0.1～0.5%、残部がFeおよび不可避不純物からなる Y_2O_3 粒子を分散させたマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼であって、鋼中の過剰酸素量ExOが

$$0.22 \times Ti \text{ (質量\%)} < ExO \text{ (質量\%)} < 0.46 \times Ti \text{ (質量\%)}$$

となるようにTi含有量を前記0.1～1.0%の範囲内で調整することにより分散酸化物粒子を微細高密度化し、高温強度に優れたマルテンサイト系酸化物分散強化型鋼が得られる。原料粉末を機械的合金化処理する過程で、99.9999%以上の超高純度Ar雰囲気で行うこと、攪拌エネルギーを小さくすること、 Y_2O_3 粉末の代わりに金属Y粉末または Fe_2Y 粉末を使用することによって、鋼中に混入する酸素量を抑制して過剰酸素量を所定範囲とすることもできる。

【選択図】 なし

特願 2003-276554

出願人履歴情報

識別番号

[000224754]

1. 変更年月日

1990年 8月13日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区赤坂1丁目9番13号

氏 名

動力炉・核燃料開発事業団

2. 変更年月日

1998年10月 6日

[変更理由]

名称変更

住所変更

住 所

茨城県那珂郡東海村村松4番地49

氏 名

核燃料サイクル開発機構

特願 2 0 0 3 - 2 7 6 5 5 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 3 0 2 5 9]

1. 変更年月日

1 9 9 5 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

神戸市中央区磯上通二丁目 2 番 2 1 号

氏 名

株式会社コベルコ科研

2. 変更年月日

1 9 9 9 年 7 月 3 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通 1 丁目 5 番 1 号

氏 名

株式会社コベルコ科研